

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ КОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ПОЛИЛАКТИДА

Н.Е. ТОРОПКОВ, Н.С. АНТОНКИН, Т.С. ПЕТРОВСКАЯ

Томский политехнический университет

E-mail: net2@tpu.ru

Обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, что остается труднорешаемой задачей. С этой точки зрения наиболее подходящими материалами для формирования сложных объектов являются термопластичные полимеры карбоновых кислот, благодаря чему они широко применяются в восстановительной медицине для лечения переломов, в том числе заменяя металлические штифты [1, 2, 3]. Ослабление отрицательного влияния полимера может быть достигнуто путем сочетания в одном композите биополимера и кальций-фосфатной керамики. Поэтому увеличение доли кальциево-фосфатного керамического компонента в композите должно нормализовать pH прикостных жидкостей и уменьшать влияние растворения полимера, в перспективе с образованием новой кости.

Целью данного исследования являлась разработка композиционных материалов для 3д-печати (3D-FDM) биоизделий, обладающих физико-химическими свойствами, сопоставимыми со свойствами естественной кости.

Исследуемые композиты на основе ПЛА содержат ГАП в диапазоне от 5 до 30%, и добавки пластификатора от 1 до 4%. Известно, что ГАП сравнительно легко распределяется в растворе ПЛА при введении в количестве до 10% [3, 4]. В результате образуется однородный полидисперсный раствор. Увеличение содержания ГАП до 30% оказывает влияние на эволюцию дисперсной системы, при этом имеет место агрегация частиц ГАП. Формирование агрегатов со средним размером более 50мкм приводит к их седиментации, которая тем более активна, чем большее количество ГАП вводится в полимер.

На рисунке 1 приведены прочностные характеристики образцов, полученных при установленных параметрах печати. Прочность образцов из композита при сжатии и изгибе увеличивается от $64,5 \pm 1,5$ до 73 ± 2 МПа (на 10-18%) при увеличении содержания ГАП от 5 до 30%. Ударная вязкость по Шарпи, характеризующая прочность при ударе, увеличивается на 80% в этом ряду составов и изменяется от 3,9 до 5,1 кДж/м². Важной характеристикой имплантата является усталостная прочность, определяемая в циклах нагружения, поскольку она является индикатором надежности при длительном применении. В ряду исследованных составов число циклов нагружения увеличивается соответственно от 4200 ± 100 до 4800 ± 100 .

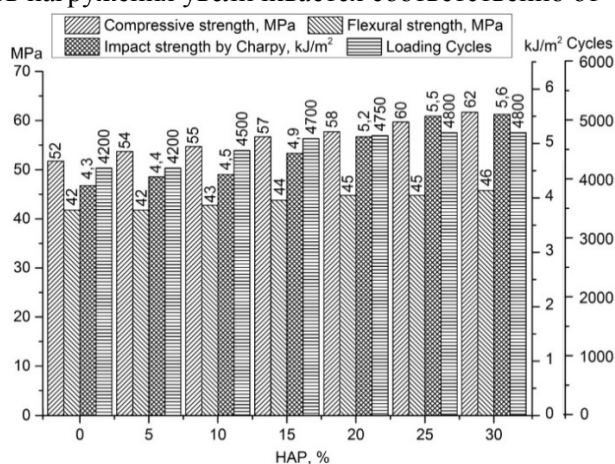


Рисунок 1 – Механические характеристики исследуемых композитов, содержащих ГАП от 5 до 30%, в сравнении с чистым ПЛА

Механические характеристики композитов разработанных составов, рисунок 1, соответствуют и превосходят показатели естественной кости: прочность на сжатие губчатой

кости – 60-90 МПа, прочность на изгиб – 32-49 МПа, энергия разрушения 2-3 кДж/м² [3], а также ПЛА (прочность на сжатие – 52 МПа, прочность на изгиб – 42 МПа, энергия разрушения 3,9 кДж/м², циклы нагружения - 4200), и значительно превосходят показатели кальций фосфатной керамики (прочность на сжатие губчатой кости – 60-90 МПа, прочность на изгиб – 32-49 МПа) [1].

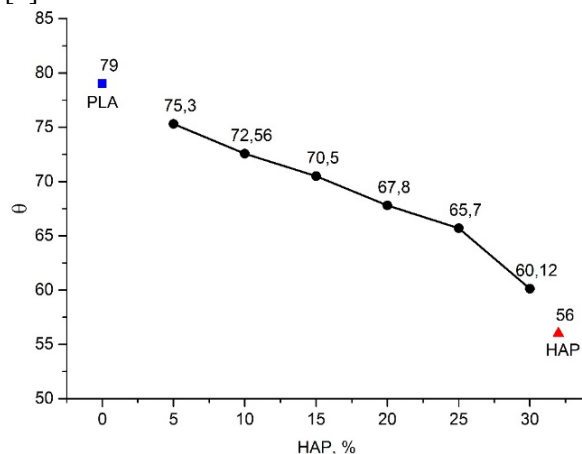


Рисунок 2 – Контактный угол смачивания композитов изотоническим раствором

На рисунке 2 приведена характеристика угла смачивания для исследуемых композитов в сравнении с ПЛА и керамикой на основе НАР. Известна плохая смачиваемость чистого ПЛА (82-85°) [5] физиологическими жидкостями, что, как правило, приводит к воспалительным процессам и вызывает необходимость их подавления. Введение ГАП в ПЛА, как видно из рисунка 3, приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 60°.

Заключение. Полученные данные показывают, что сочетание ГАП и ПЛА в одном материале, обеспечивают синергию физико-химических свойств исходных материалов и, обеспечивают синергию физико-химических свойств, открывая перспективу их использования в восстановительной медицине. Проведенные механические испытания показывают перспективность использования исследуемых композитов для использования в объемных структурах, несущих нагрузку. Каждый из разработанных составов способен конкурировать по комплексу свойств с применяемыми в восстановительной медицине материалами и поэтому может быть взят за основу для изготовления имплантатов.

Список литературы

1. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. – 2nd edition / Eds. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. – 851 pp.
2. Petrovskaya T.S., Vereschagin V.I. Effectiveness of the technologies of titanium implants covering. // Key Engineering Materials. – 2015. – Vol. 670. – pp. 183-188.
3. Volova T.G. Polyhydroxyalkanoates – Plastic materials of the 21st century: production, properties, application. –Nova Science Publisher, 2004. – 282 pp.
4. Kurniawan D., Kim B.S., Lee H.Y., Lim J.Y. Towards improving mechanical properties of basalt fiber/polylactic acid composites by fiber surface treatments. //Composite Interfaces. – 2015. – Vol. 22. – Iss. 7. – pp. 553-562.
5. Krishnan S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S. K. Toughening of polylactic acid: an overview of research progress pages. //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 55. – Iss.15. – pp. 1623-1652.